

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-32468

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 55/02		7639-4F		
C 0 8 J 5/18	C E T	9267-4F		
// B 2 9 K 25: 00				
105: 02				
B 2 9 L 7: 00				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-176913

(22) 出願日 平成5年(1993)7月16日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 小田 尚伸

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 吉永 知則

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 奥平 正

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリスチレン系フィルム

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、被覆、結束、外装、などに用いられる包装材として好適な熱収縮性ポリスチレン系フィルムに関する。特に収縮むらが少なく、耐熱性に優れた収縮結果を与え、美麗な仕上がり外観を安定して保持するような熱収縮性ポリスチレン系フィルムに関するものである。

【構成】 シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体を含有する樹脂組成物からなる、少なくとも一軸方向に延伸されたポリスチレン系フィルムであつて、フィルムの厚み方向の屈折率 $N_z$ の変化率 $\Delta N_z$ が以下の関係を満足することを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。

$$\Delta N_z \leq 0.022 \times (100/T_g)$$

ここで  $\Delta N_z$  ; 熱収縮性ポリスチレン系フィルムの $N_z$ と未配向時の $N_z$ の差

$T_g$  ; フィルムのガラス転移温度

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体を含有する樹脂組成物からなる、少なくとも一軸方向に延伸されたポリスチレン系フィルムであって、フィルムの厚み方向の屈折率 $N_z$ の変化率 $\Delta N_z$ が以下の関係を満足することを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。

$$\Delta N_z \leq 0.022 \times (100/T_g)$$

ここで  $\Delta N_z$  ; 熱収縮性ポリスチレン系フィルムの $N_z$ と未配向時の $N_z$ の差

$T_g$  ; フィルムのガラス転移温度

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、被覆、結束、外装、などに用いられる包装材として好適な熱収縮性ポリスチレン系フィルムに関する。特に収縮むらが少なく、耐熱性に優れた収縮結果を与え、美しい仕上がり外観を安定して保持するような熱収縮性ポリスチレン系フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱収縮性フィルムは、瓶（ガラス製及びプラスチック製のボトルを含む）や缶などの各種容器及び長尺物（パイプ、棒、木材、各種棒状体など）の被覆用、結束用、または外装用として利用されている。例えば、表示、保護、結束、商品価値の向上などを目的として、瓶のキャップ部、肩部、及び胴部の一部または全体を被覆するのに用いられる。さらに、箱、瓶、板、棒、ノートなどを複数個ずつ集積して包装する用途や、被包装物にフィルムを密着させて該フィルムにより包装する（スキンパッケージ）用途などにも用いられる。上記用途は、該フィルムの収縮性及び収縮応力を利用している。

【0003】上記フィルムの素材としては、ポリ塩化ビニル、アタクチックポリスチレン、ポリエステル、ポリエチレン、塩酸ゴムなどが用いられる。通常、これらのフィルムをチューブ状に成形し、例えば瓶にかぶせたり、パイプなどを集積した後、熱収縮させることにより包装または結束が行われる。しかし、前記従来のフィルムは、耐熱性が乏しく、高温でのボイル処理やレトルト処理に耐えることができないため、高温での殺菌処理ができない。例えばレトルト処理を行うと、前記従来のフィルムは処理中に破損する。

【0004】さらに、従来のフィルム、例えばポリ塩化ビニルフィルムに印刷を施すと、インクとの接着性が悪い。さらにポリ塩化ビニルは添加剤のゲル状物を生成しやすいため、印刷面にピンホールを発生し易い。また、従来のフィルムは製造後に経時的に収縮するため、収縮による印刷ピッチの変化を生じ、高精度の印刷を行うことができない。そのうえ、ポリ塩化ビニルでは廃棄、焼却された場合、塩素ガスによる腐食、塩化水素ガスによ

2

る酸性雨の問題もあり、廃棄物公害を招かないような熱収縮性フィルムが望まれている。

【0005】近年プラスチックボトルの使用量は急激に伸張している。このボトルの回収を考えた場合、特にポリエステルボトルの被覆に於て、ポリ塩化ビニルやポリスチレン等の異種のフィルムを用いた場合だけでなく、同種のポリエステル系のフィルムを用いた場合においてもフィルムには印刷を施し使用されているためそのまま回収再利用に付することができないという問題がある。そのため、被覆を分離除去して再利用する必要があるが、ポリエステルボトルとの密度差を利用する方法が簡便で良好である。そのためポリスチレンフィルムは密度が低く分離はしやすいが、耐熱性が乏しく、更に印刷を施す場合インクに含まれる溶剤に一部溶解又は膨潤するため良好な印刷ができなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術のうちのアタクチックポリスチレン系熱収縮フィルムの問題点を解決するものであり、その目的とするところは、熱収縮率が十分に大きく、熱収縮させたときのフィルムに収縮むらが発生せず、美しい外観をもって仕上がり、後に経酸するような高温条件下においても、その外観を安定して保持する熱収縮性ポリスチレンフィルムを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体を含有する樹脂組成物からなる、少なくとも一軸方向に延伸されたポリスチレン系フィルムであって、フィルムの厚み方向の屈折率 $N_z$ の変化率 $\Delta N_z$ が

$$\Delta N_z \leq 0.022 \times (100/T_g)$$

関係を満足することを特徴とする、収縮むらが少なく、耐熱性に優れた収縮結果を与え、美しい仕上がり外観を安定して保持するような熱収縮性ポリスチレン系フィルムを提供するものである。

【0008】本発明に用いられる立体規則性がシンジオタクチック構造であるポリスチレン系重合体は、側鎖であるフェニル基又は置換フェニル基が核磁気共鳴法により定量されるタクティシテイがダイアッド（構成単位が二個）で75%以上、好ましくは85%以上、ペンタッド（構成単位が5個）で30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクチック構造であることが望ましい。

【0009】該ポリスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ（p-、m-又はo-メチルスチレン）、ポリ（2,4-、2,5-、3,4-又は3,5-ジメチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）等のポリ（アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-又はo-クロロスチレン）、ポリ（p-、m-又はo-ブロモスチレン）、ポリ（p-、m-又はo-フルオロスチレン）、ポリ（o-メチル-p-フルオロスチレン）等のポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（p-、

Ⅲ又はα-クロロメチルスチレン)等のポリ(ハロゲン置換アルキルスチレン)、ポリ(p-Ⅲ又はα-メトキシスチレン)、ポリ(p-Ⅲ又はα-エトキシスチレン)等のポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(p-Ⅲ又はα-カルボキシメチルスチレン)等のポリ(カルボキシアルキルスチレン)ポリ(p-ビニルベンジルプロピルエーテル)等のポリ(アルキルエーテルスチレン)、ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)等のポリ(アルキルシリルスチレン)、さらにはポリ(ビニルベンジルジメトキシホスファイド)等が挙げられる。

【0010】本発明においては、前記ポリスチレン系重合体に熱可塑性樹脂又はゴムを添加することが好ましい。熱可塑性樹脂としてはアタクチック構造のポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系重合体をはじめ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン4、ポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系重合体等が挙げられる。また、ゴム成分としてはスチレン系化合物をその一成分として含むゴム状共重合体が好ましく、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体のブタジエン部分の一部あるいは完全に水素化したゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体のブタジエン部分の一部あるいは完全に水素化したゴム、アクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、メタクリル酸メチル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム等が挙げられる。これらのスチレン系化合物をその一成分として含むゴム状共重合体は、スチレン単位を有するため、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体に体する分散性が良好であり、その結果物性向上の効果が大きい。

【0011】他のゴムの例としては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソプレン、ネオプレン、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、ポリエーテルエステルゴム、ポリエステル-エステルゴム等が挙げられる。

【0012】また本発明に用いるポリスチレン系重合体は、重量平均分子量が10,000以上、更に好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものは、強度特性や耐熱性に優れたフィルムを得ることができない。重量平均分子量の上限について特に限定されるものではないが、1500,000以上では延伸張力の増大に伴う破断の発生等が生じることもあり、余り好ましくない。

い。

【0013】本発明に用いられるポリスチレン系重合体には静電密着性、易滑性、延伸性、加工適性、耐衝撃性等を向上するためや、粗面化、不透明化、空洞化、軽量化等の理由のより他の樹脂、無期粒子、有機粒子、可塑剤、相溶化剤、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を適量配合したものを用いることができる。

【0014】上記ポリスチレン系組成物は、既知の方法(例えば、押し出し法、カレンダー法)によりフィルム状に成形される。フィルムの形状は、例えば平面状またはチューブ状であり、特に限定されない。延伸方法としては通常の方法が採用される。それには例えば、ロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法がある。これらの方法のいずれにおいても、延伸は逐次2軸延伸、同時2軸延伸、1軸延伸、及びこれらの組合せにより行われる。上記2軸延伸では縦横方向の延伸は同時に行われてもよいが、どちらか一方をさきに行う逐次2軸延伸が効果的であり、その縦横の順序はどちらが先でもよい。延伸倍率は1.0倍から6.0倍の範囲で任意に設定され、所定の一方の倍率と該方向と直行する方向の倍率が同じであっても異なってもよい。延伸工程においてはフィルムを構成する重合体が有するガラス転移温度以上の例えば $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以下の温度で予熱を行うのが好ましい。延伸後の熱固定では、例えば、延伸を行った後に、 $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の加熱ゾーンを約1秒～30秒通すことが推奨される。また、フィルムの延伸後であって、熱固定を行う前もしくは行った後に、所定の度合で弛緩処理を行ってもよい。さらに、上記延伸後、伸張あるいは緊張状態に保ってフィルムにストレスをかけながら冷却する工程、あるいは、該処理に引き続いて緊張状態を解除した後も冷却工程を付加してもよい。得られるフィルムの厚さは6～250  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0015】本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムの厚み方向の屈折率の変化率は

$$\Delta N_z \leq 0.022 \times (100/T_g)$$

の関係を満足している必要がある。シンジオタクチックポリスチレン系重合体は分子の配向度が高くなるのに伴いフィルムの厚み方向の屈折率は高くなる。それゆえ、収縮量を大きくするためには、配向度を高くする必要がある。しかしながら延伸により配向度を高めていくのに伴い結晶化が進み、良好な収縮特性を示さなくなる。また、ゴム成分等を添加することによりガラス転移温度が低下し、この配向に伴う結晶化がより高い配向状態まで起こらなくなる。それゆえ、この配向度と結晶化の両者の関係を良好な範囲にするためにはフィルムの厚み方向の屈折率の変化率 $\Delta N_z$ を $0.022 \times (100/T_g)$ 以下にする必要がある。フィルムの厚み方向の屈折率の変化率 $\Delta N_z$ が $0.022 \times (100/T_g)$ より大きくなると、良好な収縮挙動を示さなくなる。また、ガラス転移温度については、

目的とする収縮特性を得るためには60℃から80℃の間であることが好ましい。

#### 【0016】

【作用】かくして得られた熱収縮性ポリスチレン系フィルムは従来提案された熱収縮性系フィルムに比べ、収縮速度が小さく、収縮させたときにフィルムの収縮むらが発生しにくく、美しい外観を持って仕上がると共に、後に経験する様々な高温条件下においても、その外観を安定して保持し得るものであった。

#### 【0017】

【実施例】以下に実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、フィルムの評価方法を以下に示す。

#### 【0018】1) 厚み方向の屈折率(Nz)

株式会社アタゴ製アップ屈折計(4-T)を用い測定した。

#### 【0019】2) ガラス転移温度(Tg)

セイコウ電子工業(株)製DSC210を用い室温から20℃/分の昇温速度で測定した。

#### 【0020】3) 熱収縮率

フィルムを収縮する方向を長辺とし、幅15mmとなるように切り出す。この長辺方向に200mmの間隔に標線を記す。この試料に100℃の熱風を1分間当てて加熱し、標線間の距離の変化量を測る。この変化量の元の長さに対する100分率を熱収縮率(%)とする。

#### 【0021】4) 収縮むら

フィルムに収縮ラベル用にメタリック印刷を施し、円筒形にチューブ化した後、1.5リットルの角形PETボトルに被せ、シュリンクトンネルを通過させた。シュリンクトンネルの条件は第1ゾーンを100℃で滞留時間4.5秒、第2ゾーンを140℃で滞留時間を5秒とした。得られたラベルの収縮むらによる印刷の濃淡を視覚により4段階評価した。

◎;むら、しわ、ゆるみ等の欠点が認められず非常に良好

○;むら、しわ、ゆるみ等の欠点がほとんど認められず良好

△;むら、しわ、ゆるみ等の欠点がありあまり良好でない

×;むら、しわ、ゆるみ等の欠点が多く不良

#### 【0022】5) ボイル処理

フィルムを収縮ラベルとなし、水を入れたボトルに被せ、801℃の温湯中で収縮させる。これを再び80℃の温湯中に30分間浸漬し、ラベルのタルミの状態を視覚により4段階評価した。

◎;むら、しわ、ゆるみ等の欠点が認められず非常に良好

○;むら、しわ、ゆるみ等の欠点がほとんど認められず良好

△;むら、しわ、ゆるみ等の欠点がありあまり良好でない

×;むら、しわ、ゆるみ等の欠点が多く不良

#### 【0023】6) 高温物質の充填適性

フィルムを収縮ラベルとなし、収縮むらの判定に用いた方法でボトルに収縮装着する。このボトルに87℃の温湯を充填し、6分後に水冷する。そしてラベルのタルミの状態を視覚により判定した。

◎;むら、しわ、ゆるみ等の欠点が認められず非常に良好

○;むら、しわ、ゆるみ等の欠点がほとんど認められず良好

△;むら、しわ、ゆるみ等の欠点がありあまり良好でない

×;むら、しわ、ゆるみ等の欠点が多く不良

#### 【0024】実施例1~3 比較例1

シンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量300000)と、スチレン-ブタジエン共重合ゴムを重量比で5対5の割合で混合したもの100重量部に対して滑剤として炭酸カルシウムの平均粒子径1.0μmの物を0.05重量部溶解混練しポリマーチップとした後、乾燥し、310℃で溶融し、800μmのリップギャップのTダイから押し出し、40℃の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、無定形シートを得た。無定形シートの厚みは熱収縮フィルムの厚みが40μmとなるように押し出し量を変えた。

【0025】該無定形シートを先ず110℃に予熱し、延伸温度100℃で横方向に倍率を変え延伸した。横延伸倍率は2.0(実施例1)、3.0(実施例2)、4.0(実施例3)、5.0(比較例1)とした。その後、60℃で15秒熱固定処理を行なった。得られたフィルムの評価結果を表に示す。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムは実用上十分な熱収縮率を有し、熱収縮させて被覆用途または結束用途に用いたとき、収縮工程での温度のゆらぎや不均一にかかわりなく均等な収縮結果を与え、被覆または結束した後の高温殺菌処理(例えばレトルト処理、ボイル処理)や、被覆した容器への高温物質の充填など、該フィルムが収縮後に経験する高温条件下においてもたるみやしわの発生がない、広範な包装材料分野において利用価値の高いものであった。

#### 【0027】

【表1】

(5)

特開平7-32468

7

8

	$\Delta N_z$	T <sub>g</sub> (℃)	熱収縮率 (%)	収縮むら	ボイル処理	高温物質 充填適性
実施例1	0.012	78	53	○	○	○
実施例2	0.018	77	57	○	○	○
実施例3	0.023	79	48	○	○	○
比較例1	0.029	77	32	×	△	△

---

 フロントページの続き
(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 25:06

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**